中华人民共和国国家知识产权局 邮政编码: 发文日期: 申 请 号: 00137390.0 部门及通知书类型: 代理人:陈昕 申请人: 大日本油墨化学工业株式会社 发明名称:相容剂、游离基聚合性不饱和树脂组合物、成形材料及成形品 第一次审查意见通知书 1. 🛛 申请人于 2002年 11月 11日提出了实审请求,根据专利法第 35条第 1 款的规定,审查员对上述发明专利申 请进行实质审查。 □ 根据专利法第35条第2款的规定,国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。 2. 🛛 申请人要求以其在: CUU341 专利局的申请日 ____1999-11-24 为优先权日, 为优先权日, 专利局的申请日 为优先权日, 专利局的申请日 为优先权日, 专利局的申请日 为优先权日, 专利局的申请日 ☑ 申请人已经提交了经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本。 申请人尚未提交经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本,根据专利法第30条的规定视为 未提出优先权要求。 3. □ 申请人于____年_月_日和___年_月_日提交了修改文件, 经审查,其中: ____年_月_日提交的____不能被接受; ___年__月__日提交的____不能被接受: 因为上述修改 🔲 不符合专利法第 33 条的规定。 🔲 不符合实施细则第 51 条的规定。 修改不能被接受的具体理由见通知书正文部分。 図 审查是针对原始申请文件进行的。 □ 审查是针对下述申请文件进行的: 申请日提交的原始申请文件的权利要求第____项、说明书第____页、附图第____页; ____年__月__日提交的权利要求第_____项、说明书第_____页、附图第____页; ____年__月__日提交的权利要求第_____项、说明书第____页、附图第____页; 年 月 日提交的说明书摘要。 5. 一本通知书是在未进行检索的情况下作出的。

☑ 本通知书是在进行了检索的情况下作出的。

☑ 本通知书引用下述对比文献(其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号	文件号或名称	公开[]期(或抵触申请的申请[])
1	US4590242	1986年5月20日
- 2	CN1052490	1991年6月26日
3		年 月 日
4		年 月 []
		<u> </u>
	□ 关于说明书:	
	□ 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。	
	— □ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。	
	□ 说明书的撰写不符合实施细则第 18 条的规定。	
	□ 权利要求属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。	
	□ 权利要求	
	✓ 权利要求 1-5 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。	
	✓ 权利要求 6-10 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。	
	□ 权利要求不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。	
	✓ 权利要求 6_不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。	
	□ 权利要求不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。	
	✓ 权利要求 1、6 不符合实施细则第 20 条至第 23 条的规定。	
	□ 权利要求不符合专利法第9条的规定。	
	□ 权利要求不符合实施细则第 12 条第 1 款的规定。	
	上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。	
	基于上述结论性意见,审查员认为:	
	□申请人应按照通知书正文部分提出的要求,对申请文件进行修改。	
	□ 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由,并对通知书	5正文部分中指出的不符合
	规定之处进行修改,否则将不能授予专利权。	
	□ 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容,如果申请人没有陈述理由或者	6陈述理由不充分,其申
	请将被驳回。	
	HIT WALLS	•
	申请人应注意下述事项:	
•	(1) 根据专利法第37条的规定,申请人应在收到本通知书之日起的_肆个月内	陈述意见,如果申请入
	无正当理由逾期不答复,其申请将被视为撤回。	
	(2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第33条的规定,修改文本应一式两份,	其格式应符合审查指南
	的有关规定。	
	(3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应邮寄或递交给国家知识产权局专利局受	理处,凡未邮寄或递交
	给受理处的文件不具备法律效力。	
	结交连处的文件不具备法律双刀。 (4) 未经预约,申请人和/或代理人不得前来国家知识产权局专利局与审查员举行	· 一会晤。
	本通知书正文部分共有1页,并附有下述附件:	
3.		
	○ 引用的对比文件的复印件共 2 份 32 页。	

第一次审查意见通知书正文

本发明涉及一种相容剂及其组合物和制品,现提供以下审查意见。

权利要求 1 要求保护一种相容剂,对比文件 1 (US 4590242) 说明书第 1-3 列公开了低收缩率尼龙模塑物用改性剂 P,接枝聚合物 P由 2-50%W、98-50%X 制备,说明书第 2 列第 2-4 段公开 W 可以是聚醚多元醇 a 的端羟基和丙烯酸反应得到,还公开 W 分子量最好为4000-20000,说明书第 3 列第 3 段公开聚醚多元醇可以由环氧乙烷聚合得到。说明书第 3 列最后一段公开 W、X 通过自由基共聚得到接枝单体 X 可以是苯乙烯,说明书第 3 列最后一段公开 W、X 通过自由基共聚得到接枝物 P,很明显此改性剂既为模塑物中引入低收缩化苯乙烯组分,又引入聚醚/酯链段均差了模塑物组分间的相容性,所以对比文件 1 公开了权利要求 1 要求保护的技术方案的全部技术特征,权利要求 1 不符合专利法第 22 条第 2 款新颖性的规定。

同理, 权利要求 2-5 不符合专利法第 22 条第 2 款新颖性的规定。

权利要求 6 要求保护一种不饱和树脂组合物,对比文件 2 说明书第 3 页公开了一种组合物,含有 a. 不饱和聚酯、c. 可与不饱和聚酯发生反应的烯属单体,如苯乙烯,d. 一种在不饱和聚酯和烯属单体固化期间能保持相容性的并且含有一种以上聚氧乙烷结构的组分,对比文件 2 的组合物与权利要求 6 要求保护的技术方案的区别在于相容剂不同。但基于改进组合物相容性的目的,在对比文件 2 的基础上结合对比文件 1 提供的明显可改善不同类型树脂相容性的接枝聚合物获得权利要求 6 的技术方案,对本领域技术入员讲是显而易见的,无突出的实质性特点和显著的进步,不符合专利法第 22 条第 3 款创造性的规定。

权利要求7进一步限定组合物还包括加成聚合系聚合物,这属于本领域公知内容,不能为权利要求7的技术方案带来突出的实质性特点和显著的进步,所以不符合专利法第22条第3款创造性的规定。

同理, 权利要求8不符合专利法第22条第3款创造性的规定。

权利要求 9、10 显然也不符合专利法第 22 条第 3 款创造性的规定。

权利要求 1 对于相容剂聚合物的定义不清楚,不符合第 20 条第 1 款的规定,不清楚 A1、A2 段的重量比、A2 段中聚醚段的重量分数,A2 段分子量范围。

权利要求6中游离基共聚性不饱和聚酯和聚合性不饱和单体概括范围过宽,不符合专利法第26条第4款的规定,很明显不是任意游离基共聚性不饱和聚酯和聚合性不饱和单体都适合作为权利要求6所述的组合物。

权利要求6缺少必要技术特征,不符合第21条第2款的规定,不清楚各组分含量范围。

基于上述理由,本申请不能被授予专利权,请申请人根据本审查意见通知书对三语文件进行修改。

611

(19)中华人民共和国专利局

[11]%**** CN 1052490A



(12)发明专利申请公开阅明书

[21] 中華等 90108700.9

[51] Int.CI

COSL 67/06

(43) 公开日 1991年6月26日

[22]申请日 90.10.29 [30]优先权

[32]89.10.30 [33]US [31]428,548

[32]90.5.2 [33]US [31]517,775 [71]申協人 歐文斯-科尔宁格。 资伯格拉斯公司

始址 變国儭亥儭

駅尔。
型・克螺
を伏

文砲华。兰・微尔麻 医一宏・徐

[74]专列代型机构 中國國际贸易促进委员会专利 代理部

代理人 王 孫

说明书页句: 26

MAGE:

[54]发明名称 含有相容性化合物的不饱和凝酯树脂 组合物

1971繪宴

- 一种用于片状成型组合物的四组分树脂体系。其中含有:
- (a)含有由一种以上二元醇和一种以上婦風不飽和多變酸形成的缩聚产物的不饱和聚酯;
- (b)一种以上包含在個化反应例间有可能發发 相分离并且诱发空歐产生的熱靈性聚合物的低档器 加剂;
- (c)一种以上会与不饱和滚颜发生聚合反应的熔 風不饱和单体;
- (d)一种以上在聚酯和单体的個化期间能够倒特相容性并且含有一种以上聚氧乙烷取代基的组分。

含有相容性化合物的不饱和聚酯树酯 组合物

本发明提供含有一种或多种不饱和聚酯、能够与不饱和聚合物类聚的烯属不饱和单体、热塑性低档(low - profile)添加剂和相容性化合物的不饱和聚酯树脂组合物。

不饱和聚酯树脂组合物可以作为能够模塑组合零件。特别是带棚车身的片状成型料(SMC)配方而被用于汽车工业。人们发现这一用途在不断扩大。除了不饱和聚酯和单体组分以外。这一不饱和聚酯树脂组合物还含有作为热塑性聚合物在该组合物被模塑为热固性制品之时能够防止产生不必要的收缩现象的所谓"低档"添加剂组分。低档添加剂被加至不饱和聚酯树脂组合物中以便获得一种可被用于片料成形配方并且可被模塑成热固性制品的组合物。模塑制品的表面能够真实地反映模具的表面特征。

工业上所用的低档体系有两类。单组份体系和双组份(◎ne pack and two pack)体系。在单组分体系中。不飽和聚酯、单体和低档添加剂组分彼此相容。也就是说。在静置各组分形成的混合物时不会产生明显的分离现象。与此相反。在混合后被静置时。双组分体系会明显地产生析相现象。这样。各组分必须在混合后立即投入使用。在这两种体系中,都出现了这些树脂显微地对收缩现象产生补偿作用的情况。

低档树脂对收缩现象所产生的补偿作用能力使得这些树脂具备有用性。收缩补偿主要是在这些不饱和聚酯树脂体系中所发生的微稠分离的结果。微相分离通常在单组分和双组分体系的固化阶段发生。在固

化之前,低档添加剂至少是部分地可溶于聚酯/单体溶液。随着聚酯/单体混合物发生交联。低档热塑性添加剂与(聚酯与单体的)共聚物的相容性不断地降低并且产生两相(区域结构母科》形态。这一微相分离导致了由于聚合收缩的发生与热膨胀的反向内应力的存在而产生了多孔结构。在许多不饱和聚酯树脂组合物中。由于树脂固化所产生的微断裂现象促进了空隙的形成。进而产生了多孔结构。业已开发出基本上不收缩以及事实上一旦读固化便会膨胀的不饱和聚酯树脂组合物。

除了不饱和聚酯树脂以外。片状成形料配方通常还含有包括诸如化学增稠剂在内的其它组分。在这类配方中。添加了诸如碱性材料(例如氧化镁或氢氧化镁)之类的化学增稠剂。未固化聚酯。契料、玻璃纤维和其它标准材料。碱性材料有助于中和聚酯的剩余酸度。而低档添加剂通常可以增大组合物的粘度。该方法被视作熟化过程。通常历时数天。如果采用双组分树.脂体系。则须予以注意以防发生明显的相分离。特完成熟化过程之后。增稠配方具备可加工性养且属于通过手工或借助机械放置在压塑模中。

尽管采用低档添加剂能够在一定程度上改善不飽和聚酯组合物的抗收缩特性。但是业已发现通过在不饱和聚酯和单体的固化期间添加保持相容性的组分可以明显地改善表面平滑性和加工特性。

如上所述,低档树脂含有不饱和聚酯树脂、热塑性低档添加剂和可聚合单体(通常为苯乙烯)。除了这些组分以外。低档体系中还加有其它材料用以改善某些特性。

Iseler 等人在专利N2 8 8 2 2 8 5 4 中描述了含有一组选自下列三类物质的化合物的"相稳定剂"。脂肪酸。二聚酸和聚酯多醇。在所用的 S M O 配方中。当

热塑性低档添加剂为聚甲基丙烯酸甲酯。该配方中含有氨基甲酸乙酯 预聚物时,相稳定剂便会削弱在熟化过程中所发生的分离观象的明显 程度。Iseler 等人所述的树脂组合物为在添加相稳定剂之前。于熟 化过程中先前曾发生相分离的 双组分体系。

Ochsenkein 等人在美国专利Non 478599中描述了一种含有环氧丙烷或三元醇或四元醇的三或四官能聚醚缩合产物的防缩添加剂。其中缩合产物被酸化至每单个分子具有至少一个终端酸性官能团。这一材料被用作低档添加剂。

如上所述。尽管采用低档添加剂和增稠剂会在某种程度上有效地改善不饱和聚酯组合物的防缩性和表面平滑性。但是仍然无法使表面平滑性达到当今热固性模塑制品所需要的程度。

本发明提供其表面平滑性得到改进并且适用于被压塑或注塑为有用制品的低档树脂组合物。一方面。本发明涉及包括四种组分树脂体系的改进型片状成形组合物。其中含有。

|(a)含有由一种以上二元醇和一种以上烯属不饱和多羧酸形成的缩聚产物的不饱和聚酯。

- (b)一种以上包含在固化反应期间有可能诱发相分离并且诱发空隙 产生的热塑性聚合物的低档添加剂。
- (c)一种以上会与不饱和聚酯发生聚合反应的烯属不饱和单体。以及
- (a) 一种以上在聚酯和单体的固化期间能够保持相容性并且含有一种以上聚氧乙烷取代基的组分。

在与其它已知的传统组分共同被使用以便制备用于生产片状成形组合物的低档树脂体系之时。这一四组分树脂体系能够赋予产物以改进的表面平消性。

本发明涉及与固化不饱和聚酯树脂 和单体保持相容性的组分的低档体系。当所涉及的这些相容性组分与低档添加剂组合在一起并且被用于片状成形组合物中时。便可以模塑其表面非常平滑的制品。因此。在模塑过程中,需要改进片状模塑组合物的流动性以便便配方能够迅速固化。从而使模塑时间大幅度地减少。

四组分树酯体系的不饱和聚酯组分包含由一种以上二元醇与一种以上烯属不饱和聚羧酸形成的缩聚反应产物。聚(多)羧酸通常代表聚羧酸或二元羧酸或酐、聚羧酸或二元羧酸卤化物以及聚羧酸或二元羧酸酯。适宜的含有可聚合碳一碳和酸的不饱和聚羧酸以及相应的酐和酰基卤包括马来酐、马来酸和富马酸。可以用其中不含有可聚合碳一碳键的二元羧酸或聚羧酸替代多达约50%(摩尔)的不饱和酸。其实例包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸。琥珀酸。己二酸。甲基丁二酸、癸二酸等。适用于制备聚酯的二元醇包括1。2。丙二醇(下文称其为丙二醇),二丙二醇、二乙二醇、1。8。丁二醇、乙二醇、甘油等。适宜的不饱和聚酯的实例为(1)由丙二醇与马来

酸和/或富马酸所形成的缩聚产物。(2)由1。8-丁二醇与马来酸和/或富马酸形成的缩聚产物。(8)由乙二醇和丙二醇的混合物(乙二醇的含量约为或少于50%(摩尔)》与马来酸和/或窗马酸形成的缩聚产物。(4)由丙二醇、马来酸和/或窗马酸以及与水反应的二环戊二烯所形成的缩聚产物。除了上述聚酯以外。还可以采用如Pratt等人在专利2038888612中所述的二环戊二烯酸性的不饱和聚酯树脂。这些实例可供描述适宜的聚酯之阳。决非视作所限定的范围。至于低档树脂被固化为所需产物的能力。可聚合不饱和聚酯被缩合的酸值并非至关重要。业已被缩合至酸值少于100的聚酯通常是适用的。不过,以酸值低于70为佳。可聚合不饱和聚酯的分于量可以在一宽范围内变化。不过。适用于实施本发明的常见聚酯的分子量范围为300-5000。或更高。以大约500-500分

在优选实施方案中,以含有不饱和聚酯、低档添加剂、单体和相容性组分的四组分树脂体系总重为基准计。不饱和聚酯的用量范围约为20~45%(重)。尤以28~35%(重)为佳。

低档添加剂在与不饱和聚酯混合和被固化之时。会导致多相体系。在固化之前。如果低档添加剂与不饱和聚酯彼此相容《从不会产生明显的相分离这一基点出发》。则该体系便被视作单组分体系。那些在放置时易于分离为二层或多层的混合物属于公知的双组分树脂体系。然而,这就要求在混合后须立即投入使用。适用作低档添加剂的某些聚合物包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物。乙酸丁酸纤维、乙酸乙烯酯均聚物和共聚物。由聚异氯酸酯(以二异氯酸酯为佳)制备的聚氨酯以及聚醚多醇、大量饱和的聚酯、聚己酸内酯。

苯乙烯丁二烯共聚物、某些改性的纤维素和特定的烷基化氧聚合物。以上并未列举所有低档添加剂,只不过是出示业已用于便低档树脂形成多相形态的材料实例。在优选的实施方案中。以四组分树脂体系的总重为基准计,热塑性添加剂的用量为5-80%(重)。允以7-20%(重)为佳。

在本发明中,加入了一种以上在固化阶段中能够与不饱和聚酯和单体相容的组分。也就是说。它们并未起到低档添加剂的作用。在固化期间它们并未引发微相分离现象产生。按照本发明。这些相容性组分与不存在相容性组分的低档树脂组合物相比能够对表面平滑性产生附加的有益效果并且便组合物具有更好的流动性。在优选实施方案中。以四组分树脂体系的总重为基准计。相容性组分的用量范围为0。5-15%(重)。尤以1-8%(重)为佳。

本发明的相容性组分含有一种以上氧乙烷链节。即

$$\left(0 - \frac{1}{c} - \frac{1}{c} \right)_{a}^{R^{3}}$$

式中R1、R2、R3和P1选自氫、环烷基、低級烷基、苯基。被 卤素 低级烷基、酰基或低级烷氧基取代的苯基。以及其中苯基酸鹵原 子、低级烷基、或低级烷氧基取代的苯基低级烷基。R¹。R²。R³和R⁴可以相同或不同。a为整数1~200左右。在某些实施方案中。a少于100。而在特定的实施方案中。=8-70。

正如本领域专业人员所熟知的那样。本文所述的"环烷基"。""低级烷基"。"低级烷氧基"。"低级苯基"和"既基"通常含有1-50个碳原子。

必要的是相容性组分的分子量少于 \$ 0 0 0 左右。上述氧乙烷链节的重量百分比大于或等于 2 0 %。其它原子的总值少于 2 6 0 。在特定的实施方案中。相容性组分的分子量少于 8 0 0 0 左右。上述氧乙烷链节的重量百分比大于或等于 2 0 %。其它原子的总值少于 2 0 0 左右。

相容性化合物的分子量须能够使该相容性组分与圆化的不饱和聚酯和单体保持相容性。相容性通常是指不饱和聚酯与低档添加剂的组合体不会引发曾被普遍地认为属于低档现象必然结果的微孔相分离。从定义上讲,低档添加剂组分与固化的不饱和聚酯和单体不相容并且会引发相分离。

含有聚氧乙烷取代基的相容性组分的实例之一是诸如聚亚烃化氧之类分子量约为200-5000的聚合物。聚亚烃化氧聚合物的分子量须能够使该相容性组分与固化的不饱和聚酯和单体保持相容性。当该聚合物的分子量太高时。聚亚烃化氧聚合物便无法与固化不饱和聚酯和单体保持相容性。此时。聚亚烃化氧聚合物便会起到低档添加剂组分的作用,即与固化不饱和聚酯和单体彼此不相容。适用作相容性组分的聚亚烃化氧聚合物的具体实例包括分子量约为200-100的聚环氧丙烷和分子量约为200-500的聚环氧乙烷。

含有一种以上聚氧乙烷取代基的相容性组分的其它实例为诸如聚 丙氧基化壬基酚、聚乙氧基化壬基酚、聚丙氧基化辛基酚、聚乙氧基 化辛基酚之类的聚烷氧基化烷基酚。下列结构Ⅲ便是聚烷氧基化烷基 酚的实例之一8

$$R^{5}-C_{6}H_{4}---(0-\frac{R^{1}}{C-C})_{a}-0R^{6}$$

式中R¹、R²、R³、R⁴、R⁶和R⁶选自氢、环烷基、低级烷基、苯基、被卤素低级烷基、酰基或低级烷基取代的苯基。其中苯基可以被卤原子、低级烷基或低级烷氧基取代的苯基低级烷基。R¹、R²、R³、R⁴、R⁶和R⁶可以相同或不同。²3为整数 1~200左右。

烷氧基化烷基酚的具体实例包括其中 a=8-10 。 $R^1=R^2=R^3=R^4=H$, $R^5=C$ 。 H $_{1}$ $_{7}$ 和 $R^0=H$ 的物质以及其中

a=8-10, R¹或R²或R³或R⁴=CH₃。其象为H₂ R⁵=C₃H₁₇, R⁶=H的物质。

下列实例还表明这一氧乙烷链节可以连接在多种结构之上并且能够发挥效用。含有这些氧乙烷链节中一种的化合物实例如下所示。

$$R^5$$
 — $(0 - \frac{R^1}{R^2} - \frac{R^3}{R^4})_{a}^{-R^6}$

式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 选自氫、环烷基、低銀烷基、苯基、被 氢、低级烷基、酰基或低级烷氧基 取代的苯基。 R^6 和 R^6 选自氫、取代苄基、环烷基、低级烷基、苯基、被 鹵原子、低级烷基、酰基或 低级烷氧基取代的苯基, R^1 。 R^2 、 R^3 、 R^4 。 R^6 和 R^6 可以 相同或不同, a 为整数1-2 00 左右。

在其具体实例中。 R ¹ 或 R ² 或 R ⁸ 或 R ⁴ = C H ₈ 。其它则为 H ₈ R ⁵ = C H ₈ 。R ⁶ = O C O C H ₈ 。a=2 。该化合物为二丙二醇单甲醚乙酸酯;

R 或 R 。或 R 。或 R 。 其 余则 为 H 。 R 。

 R^1 或 R^2 或 R^3 或 $R^4=CH_3$ 。其余则为 H_0 $R^5=CH_3$ 。 $R^6=OH$,a=3,该物质为三丙二醇单甲醚。

 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 = H, R^6 = OH_3 。 R^6 = OH_3 。 R^6 = OH_3 。 R^6 = OH_3 。

含有一种以上聚氧乙烷取代基的相容性组分的其它实例为其中 部分为聚亚烃化氧单烷基醚的多官能酸的酯类。其结构如下所示。

$$R^{9}-0-(C-C-O)_{a}-C(CH_{2})_{c}-C-(-0-C-C)_{b}-0-R^{10}$$

$$R^{2}-R^{4}$$

式中R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R3、R3和R1。选自组、环烷基、低级烷基、苯基、被卤原子、低级烷基、酰基或低级烷氧基取代的苯基以及其中苯基可以被卤原子、低级烷基或低级烷氧基取代的苯基 低级 烷 基。. R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R3、R3、R3和R1。可以相同或不同。品和 b为 整数1-200左右。品和 b 可以相同或不同。C 为整数1-30左右并且可与由或 b 相同或不同。

举例来说。这些相容性组分的具体实例包括由柠檬酸、己二酸和一人或癸二酸与三丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚等形成的酯类。

多官能酸的酯类的具体实例包括其中 a = 3。R 1 = R 2 = R 2 = R 2 = R 4 = H 。 b = 3。R 5 = R 6 = R 7 = R 8 = H 。 c = 4 。 R 6 = R 1 0 = C H 。 的物质。和其中 a = 3。R 1 或 R 2 或 R 8 或 R 8 或 R 4 = C H 。而其它则为 H 。 b = 3。R 6 或 R 6 或 R 7 或 R 8 = C H 。而其它则为 H 。 C = 4。R 6 = R 1 0 = C H 。 的物质。

更加特定的酯的实例包括下式所示的三酯。

式中R1、R2、R3、R4、R5、R8、R7、R3、R8、R3、R3、R3、R14、R18和R18选自氫。
R10、R11、R12、R13、R14、R18和R18选自氫。
环烷基、低级烷基、苯基、被卤原子、低级烷基、酰基或低级烷氧基
取代的苯基以及其中苯基被卤原子、低级烷基或低级烷氧基取代的苯基低级烷基,R1、R2、R3、R4、R5、R8、R7、R8、R8、R14、R15和R18
可以相同或不同。2、b和c为整数1-200左右。2、b和c可以相同或不同。4、b和c为整数1-200左右。2、b和c可以相同或不同。

作为这类三酯的具体实例。其中 a = b = c = 8。R 1 = R 2 = R 3 = R 4 = R 5 = R 6 = R 7 = R 8 = R 9 = R 1 9 = R 1 1 = R 1 2 = H , R 1 3 = R 1 4 = R 1 5 = C H 8 。 R 1 5 = H 8 其中 a = b = c = 3。R 1 或 R 2 或 R 3 或 R 4 = C H 8 而其余则为 H。R 5 或 R 6 或 R 7 或 R 8 = C H 8 而其余则为 H。R 6 或 R 7 或 R 8 = C H 8 而其余则为 H。R 6 或 R 7 或 R 8 = C H 8 而其余则为 H。R 6 或 R 7 或 R 8 = C H 8 而其余则为 H。R 6 或 R 7 或 R 8 = C H 8 而其余则为 H。R 6 或 R 1 6 或

R¹ 或R¹ ² = C H₈ 而其余则为H₈ R¹ ³ = R¹ ⁴ = R¹ ⁵ = C H₈ 。 R¹ ⁶ = H₆

酯的更为具体的实例包括下列通式所示的二酯。

$$\begin{array}{c} CH_{2} - C - (O - C - C)_{a} - OR^{9} \\ | O - R^{12} - O - C - C - OR^{11} \\ | O - C - C - OR^{11} \\ | O - C - C - OR^{11} \\ | O - C - C - OR^{10} \\ | O - C - C - OR^{10} \\ | O - C - C - OR^{10} \\ | O - C - C - OR^{10} \\ | O - C - C - OR^{10} \\ | O -$$

作为这类二酯的具体实例。其中 a = b = 3。R 1 = R 2 = R 8 = R 4 = R 6 = R 0 = R 7 = R 8 = R 0 = R 1 0 = C H 3。R 1 1 = R 1 2 = H 3 其中 a = b = 3。R 1 或R 2 或R 3 或R 4 = C H 3 而其余则为 H。R 5 或R 6 或R 7 或R 8 = C H 3 而其余则为 H。R 8 = R 1 0 = C H 3。R 4 = R 1 8 = H。

更为具体的酯的实例包括下列通式所示的单酯。

R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7和R8选自氢、环烷基、低级烷基、苯基、被卤原子、低级烷基、酰基或低级烷氧基取代的苯基以及其中苯基可以被卤原子、低级烷基或低级烷氧基取代的苯基低级烷基。R1、R2、R8、R4、R6、R6、R7和R6可以相同或不同。8为整数1-200左右。

作为这类单酯的具体实例。其中 a = 3 。R 1 = R 2 = R 3 = R 4 = H 。R 5 = C H 3 ,R 6 = R 7 = R 8 = H 。其中 a = 3 。
R 1 或 R 2 或 R 3 或 R 4 = C H 3 ,其余为 H 。R 5 = C H 3 。 R 6 = R 7 = R 8 = H。

此外。本发明的相容性组分包括乙氧基化胺。例如

$$R^{7}$$
 NZ, R^{7} NZ, R^{7} NZ, R^{7} NZ YII-A, VII-B, VII-C

或它们的混合物。其中 Z 为式 I 所示的氧 Z 烷链节。 R 7 和 R 8 为氢或含有 1-25个碳原子的基团。含有氧原子、氮原子。

胺的特定种类为

$$R^7 - (0 - \frac{R^1}{C} - \frac{R^3}{C}) - \frac{R^5}{N-R^6}$$
 VII

乙氧基化胺的具体实例如下所示。

式中R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁷=H₀R⁶=C⁸=² 8 烃基。

此外。本发明的相容性组分包括被羧酸部分地酯化而残余的一个以上羟基被乙氧基化的单糖。例如。

R₁OCH₂
CHOR₂
CHOR₃
CHOR₄
CHOR₅
CH₂OR₆

其中R1、R2、R3、R4、R3和R3中的至少一个必须含有式 I所限定的氧乙烷基团。其余的必须含有氢或-C-R7(其中R7

(I)

X .

为环烷基、含有多达22个碳原子的烷基、低级烷基、苯基、被卤原子、低级烷基或苯基取代的苯基)。

这类单糖的实例之一包括带有大约 5 个烯化氧链节的乙氧基化油 酸脱水山梨醇酯。

另一实例为具有大约20个烯化氧链节的乙氧基化油酸脱水山梨醇酯。

下面的表 1 列举了用于描述本发明的实用性的其它实例。这些添加剂含有一种或多种式 I 所限定的聚氧乙烷取代基。

本发明的四组分树脂体系适用于与其它组分混合以便制备片状成形组合物。举例来说,四组分树脂体系适用于与化学增稠剂混合。后者通过物理方法被混合到树脂乳液之中。化学增稠剂通常包括金属氧化物、氢氧化物和元素周期表中 II 、II 或 N 族的醇盐。 最经常地用于本发明四组分树脂组合物的是氧化钙和氧化镁或相应的氢氧化物。在

优选实施方案中,以四组分树脂体系为基准计。增稠剂的用量约为 0。5-6%(重)。正如本领域公知的那样。该增稠剂通常被悬浮在载体树脂之中。在优选实施方案中。载体物质包括诸如聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯、饱和或不饱和聚酯与本领域公知的类似村料之类不会与增稠剂反应的组合物。在优选实施方案中。以100份四组分树脂

表〖给出了本发明所述四组分混合物的优选范围。

催化剂被分批地加至含有烯属不饱和单体的热固性聚酯树脂之中以便使不饱和聚酯与单体交联或固化。这类催化剂属于公知内容并且可以被类似地用于本发明以便有助于不饱和聚酯和与低档热塑性聚合物混合的单体发生固化。举例来说。典型的催化剂包括有机过氧化物和过酸如过苯甲酸权丁酯、过辛酸权丁酯、过氧化苯甲酰等。催化剂的用量按照本领域已知的方式随着模塑方法的不同而变化并且类似地随着抑制剂的用量及其选用类型不同而变化。在优选实施方案中,以100重量份的四组分树脂体系为基准计。催化剂的用量范围约为0。5-2。5重量份。

组合物的固化过程在加热、加压(典型地。在密闭的、最好是正压型模具中)条件下进行。正如本领域所公知的那样。可以将脱模剂加至该组合物中以便于其正常操作。在优选的实施方案中。以 1000重量份四组分树脂体系为基准计。脱模剂的用量范围约为 0。5~6。0重量份。

纤维、填料和颜料通常被加至树脂组合物中并且可以类似地用于配制本发明的片状成形组合物。所选用的增强纤维或纤维补强材料代表以一种或其它形式存在的玻璃纤维如玻璃织物、碎玻璃绳、碎的或

整根的玻璃纤维簇。然而。其中还包括必要的话同样适用的补强剂。例如石棉、棉花、合成有机纤维和金属。适用于本发明组合物的填料(通常呈惰性)和无机材料包括。例如。陶土、潤石、碳酸钙、硅石、硅酸钙等。在优选实施方案中,以100重量份四组份树脂体系为基准计。填料的用量范围约为165-250重量份。

颜料的实例包括炭黑、氧化铁、二氧化钛等。以及有机颜料。在 优选的实施方案中,以100重量份四组分树脂体系为基准计。颜料 的用量范围约为0~4重量份。

在本发明中。片状模塑组合物的制备方法通常通过将不饱和聚酯。低档添加剂、单体、相容性组分、催化剂、脱模剂和填料混合在一起而完成。这在本工业中通常被视作A一侧配方。通常被称作B一侧配方的第二部分包含增稠剂及其载体树脂、颜料和脱模剂。在本发明的另一方面。附加的或第二单体被加至其中悬浮有增稠剂的B一侧配方中。在优选实施方案中,附加单体含有乙烯基甲苯或苯乙烯。在优选实施方案中,附加单体含有乙烯基甲苯或苯乙烯。在优选实施方案中,以100重量份四组分树脂体系为基准计。附加单体的用量范围约为1-8重量份。

本发明的片状成形组合物可以通过在一个适宜的设备中在本领域专业人员所熟知的常见温度下混合各组分来制备。一旦片状成形组合物被配制完毕,便可以将该组合物模塑成为具备所需形状的热固性制品。当然,实际的模塑周期将取决于特定的有待模塑的组合物。在优选实施方案中,适宜的模塑周期在大约121。1~178。7℃的温度范围内进行大约1/3~5分钟。

下列配方供描述本发明组合物的实例之用。但是这并不意味着对本发明的范围构成任何限制。除非另有说明。所有份数均为重量份。

表 II 一 树脂组合物

衣	W 1/18 2T B W	
组分	范围(重。%)	优选值
	范围(重。%)	
不饱和聚酯	20-45	28-35
热塑性添加剂 (低档)	5 - 3 0	7 - 2 0
单 体	25-65	35-50
相容性组分	0.5-15	1 - 8

乗 圖 ─ 片状成形组合物配方

			配	方,	
组分	A	В	C	D	E
树脂	100	100	100	100	100
催化剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
膜模剂	5.0	4.5	4.5	4.5	3 5
填料	2 30	220	230	180	200
增稠剂	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0
颜料	0 . 1	0.2	0.1	O.l	O . I
载体	1.55		1,55	1.55	1.55
第二单体	5 6	-	5.6	5.6	\$ 0°.

在上述表 III 中,各种配方的片状成形组合物在表面美观和模具填充方面均表现出出人意料的改进效果。这些改进在片状成形配料(SMC)的应用方面尤为显著。此外。与任何已知的体系想比。汽车的零件越薄,就越容易模塑出平滑的表面。

对于配方A来说,不饱和聚酯含有马来断和阿二醇。低档添加剂含有由乙二醇和丙二醇与己二醇制备的饱和聚酯。单体含有苯乙烯。相容性组分含有分子量约为200-2000的聚环氮丙烷。催化剂含有过苯甲酸权丁酯。脱模剂含有硬脂酸钙和硬脂酸锌。填料含有碳酸钙。增稠剂含有氧氧化镁。载体含有聚甲基丙烯酸甲酯。颜料含有炭黑颜料悬浮体。第二单体含有乙烯基甲苯。

采用含有27%(重)长度为2。5 4 m的碎玻璃纤维的配方 A 制造压塑板。经过表面平滑度指数测试仪(LORIA® , Ashland 化学公司的注册商标)测定可知与由不含有相容性组分的同种配方所得到的测定值80-90相比。由上述配方 A 制造的 被得到的测定值为60-70。对于LORIA®测试仪来说。数值越低。则表面越平滑。

对于配方 B 来说,不饱和聚酯含有 马来酐和丙二醇。低档添加剂含有由乙二醇和丙二醇与己二酸制备的饱和聚酯。单体含有苯乙烯。相容性组分含有柠檬酸与三丙二醇单甲醚形成的三酯。催化剂含有过苯甲酸 权丁酯,脱模剂含有硬脂酸钙。填料含有碳酸钙。增稠剂含有氢氧化镁,颜料含有炭黑颜料悬浮体。

采用含有27%(重)长度为2。54 m碎玻璃纤维的配方B制造压塑板,经过表面平滑度指数测试仪(LORIAB)测定可知。与由不含有相容性组分的同样配方所得到的测定值80-90相比。由

上述配方 B 制造的板得到的测定值为 5 5 ~ 6 0。

对于配方 C 来说。不饱和聚酯 含有马来酐和丙二醇。低档添加剂含有由乙二醇和丙二醇与己二酸形成的饱和聚酯。单体含有苯乙烯。相容性组合物含有与其中环氧乙烷重复链节数目为 B - 1 2 約 环氧乙烷反应的辛基酚,催化剂含有过苯甲酸叔丁酯。脱微剂含有硬脂酸钙和硬脂酸锌。填料含有碳酸钙。增稠剂含有被悬浮于载体中的氢氧化镁。载体含有聚甲基丙烯酸甲酯。颜料含有炭黑颜料悬浮体。第二单体含有乙烯基甲苯。

采用含有27%(重)长度为2。5 4 mm的碎玻璃纤维的配方 C 制备压塑板。经过表面平滑度指数测试仪(LORlA®)测定可知。与由不含有相容性组分的同样配方所得到的测定值80-90 能比。由上述配方-C 制造的板得到的测定值为50-60。

对于配方D来说。不饱和聚酯含有马来酐。丙二醇和二环戊二烯。低档添加剂含有由乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸甲酯组成的酸性官能共聚物。单体含有苯乙烯。相容性组分含有分子量约为200一200的聚环氧丙烷。催化剂含有过苯甲酸叔丁酯,脱模剂含有硬脂酸锌。填料含有碳酸钙。增稠剂含有氢氧化镁。载体含有聚甲基丙烯酸甲酯,颜料含有炭黑颜料悬浮体。第二单体含有乙烯基甲苯。

采用含有27%(重)长度为2。54cm的碎玻璃纤维的配方D制造压塑板。经过表面平滑性指数测试仪(LORlAB)测定可知。与由不含相容性组分的同样配方所得到的测定值175相比。由上述配方D制造的板得到的测定值为152。

对于配方正来说。不饱和聚酯含有马来酐和丙二醇。低档添加剂含有聚乙烯基乙酸酯、单体含有苯乙烯。相容性组分含有分子量约为

200-2000的聚环氧丙烷。催化剂含有过苯甲酸权丁酯。脱模剂含有硬脂酸锌,填料含有碳酸钙。增稠剂含有氢氧化镁。载体含有聚甲基丙烯酸甲酯,颜料含有炭黑颜料悬浮体。第二单体含有乙烯基甲苯。

采用含有27%(重)长度为2。54 m的碎玻璃纤维的配方图制造压塑板。经过表面平滑度指数测试仪(LORTA®)测定可知。与由不含有相容性组分的同样配方所得到的测定值66 mk 。由上述配方图制造的旅得到的测定值为60。

此外。下列表以给出了其它片状成形组合物配方。

表	N	فكفني	典型的片状成形组合物配方
组分			数量
树脂			100
催化剂			1 4
脱模剂			41 _o 2
填料			2 1 5
增稠剂			3 . 7
颜料			. 0 . 2
载体			l. 9
第二单体			3 . 7

此外。对每一种配方来说,其余组分均相同。不饱和聚酯含有马来酐和丙二醇,低档添加剂含有由乙二醇和丙二醇与己二酸形成的饱和聚酯。单体含有苯乙烯。相容性组分如表 I 所示。催化剂含有过苯甲酸权丁酯,脱模剂含有硬脂酸钙和硬脂酸锌。填料含有碳酸钙。增稠剂含有氢氧化镁,载体含有聚甲基丙烯酸甲酯。颜料含有炭黑颜料悬浮体。第二单体含有乙烯基甲苯。

采用含有27%(重)长度为2。54 cm的碎玻璃纤维的各种配方制造压塑板。经过表面平滑度指强测试仪(LORIA图) As land 化学公司的注册商标)测定可知。与由不含有相容性组分的同样配方所得到的测定值80-90相比。由上述配方制造的版得到的LORIA图值如表I所示。对LORIA图测试仪来说。强值越低。表面越平滑。按照本发明。被列举在下面表I中的添加剂含有氧乙烯链节。在本发明中。特别适用于四组分树脂体系的相容性组分的表面平滑性数值范围如表I所示。在优选实施方案中。正如LORIA图表面平滑性数值范围如表I所示。在优选实施方案中。正如LORIA图表面平滑性数值范围如表I所示。在优选实施方案中。正如LORIA图表面平滑性数值范围如表I所示。在优选实施方案中。正如LORIA图表面平滑性数值范围如表I所示。在优选实施方案中。正如LORIA图表面平滑性数值范围如表I所示。在优选实施方案中。正如LORIA图表面平滑性数值约为50或更低。

表	I .	
相容性组分	俗名或商品名	LORIA
聚丙二醇 ceteareth-9	Eumulgin L	6 l-
聚氧乙烷-聚氧丙烷胺	Genapol PN-80	5 7
聚烷氧基化季胺	Cirrasol G-250	5 G
聚氧丙烷(10)十六烷	Crodafos CAP	81.5
基醚 磷酸酯		
烷氨基聚乙氧基乙基硫	Triton QS-15	6 0
酸钠		
聚氧乙基化(5)油酸	Emulphor VN-430	gh gh
聚氧乙基化(30)蓖麻	Emulphor EL-620	46 1
油		
聚氧乙基化(20)油醇	Emulphor ON-870	43.5
乙氧基化单和双甘油酯	Durfax EoMK	57
聚丙氧基化(6)酚	POP(6)酚	5 O
乙氧基化芳族醇磷酸酯	Mazon JMR-1	66
乙氧基化-丙氧基化线	Rexonic P-1	6 2
型醇		
磷酸酯化烷基酚乙氧基	Rexophos 25/97	76
化物		
88%二甲基聚乙二醇	Dow Corning	_
12% 乙酸酯 硅氧烷共聚物	FF-400	68 9
88%聚氧乙二醇硅氧烷共	Dow Corning 193	4 2
聚物12%乙氧基化烯丙醇		
若族醇(乙氧基化)磷酸酯	Maphos JM-71	8 0

乙氧基化线形醇(40%E。O。)	Alfonic 1012-40	4, 9
聚乙氧基化(20)硬酯酸甘	Aldosperse	
油酯	MS-20-FG	4 2
聚乙氧基化(10)十六烷基	BRIJ56	4 8
醚		
乙氧基化(20)甲基葡糖苷	Glucamate	
倍半硬脂酸酯	SSE-20	4,5
羧酸化乙氧基化醇	Emcol CBA-60	53
聚乙氧基化月桂酰胺 M E A	Maz amide L-5	42
乙氧基化氢化羊毛脂	Lipolan 31	50
內二醇硬脂酸酯	Lipo PGMS	5 0
乙氧基化醇(С10-16)	AE-3	44
乙氧基化醇(C10-18)	AE-7	46
羧 酸化乙氧基化醇	Emcol CBA-60	58
聚乙氧基化(20)油醇	ON870	44
丙二醇羟基硬脂酸酯	Naturechem PGHS	53
EO/PO型表面活性剂	Pluronic L-35	52
EO/PO 表面活性剂	Pluronic L-64	58.2
聚丙三醇(25%聚合物	联合碳化物 E -564	77
-30/70丙烯腈-苯乙	•	
烯)的EO加成物		
聚亚烷基化氧甲基硅氧烷共	联合碳化物 L-562	50
聚物	•	
聚乙氧基化(6)双酚 A	POE 6 双酚 A	5 8

•		
聚丙氧基化(6)2-乙基	POP 6-2 乙基己醇	5 4
己醇		
聚丙氧基化(6)壬基酚	POP 6 壬基酚	° 55
EO/PO表面活性剂	Pluronic L-65	61
聚氧乙烯 (5)油酸脱水山	Glycosperse 0-5	56
梨醇酯		
聚乙氧基化(20)油酸脱	Flo Mo SMo-20	58
水山梨醇酯	•	
聚乙二醇(重均分子量为		4 7
600)		
聚乙二醇单甲醚	PEGME	53
聚乙氧基化动物脂胺	T A M - 5	. 58
聚乙氧基化(20)油酸脱	Tween 80	55.2
水山梨醇酯		
聚乙氧基化(5)油酸脱水	Tween 8 1	55
山梨醇酯		
壬基苯氧基聚乙氧基乙醇	Triton N-57	52.9
辛基苯氧基聚乙氧基乙醇	TritonX-15	53.8
聚氧乙基化(8)单酸酯	Ethox MA-8	4, 5
聚氧乙基化(9)树脂酸盐	Ethox TO-9A	4.5
聚氧乙烯癸基磷酸钾盐	Ethfac 361	61
聚乙氧基化(5)月桂酸酯	Ethox ML-5	45
聚乙氧基化(9)月桂酸酯	Ethox ML-9	4.5
聚乙氧基化(14)月桂酸	EthoxML-14	466
酯		

聚乙氧基化(9)异硬脂酸酯	Ethox MI-9	51
聚乙氧基化(14)异硬脂酸酯	Ethox MI-14	4,8
聚乙氧基化(9)油酸酯	Ethox MO-9	51
聚乙氧基化(14)油酸酯	Ethox MO-14	4.4
聚乙氧基化壬基酚	Gedepal CO210	5 9
聚乙氧基化壬基酚	Alaksurf NP-15	4x 7
乙氧基化辛基酚	Triton X-45	59
乙氧基化辛基酚	Triton X-102	5 3
聚氧乙烷(15)可可胺	CAM-15	54
二丙二醇单甲醚	DPGMME	50
and his and his a work		- Wat 18

此外。上述配方的片状成形组合物在表面美观与模具充填方面均呈现出意料之外的改进效果。这些改进效果在片状成形配料(SMC)的应用方面尤为显著。此外。与任何已知的体系相比。汽车的零件越薄。就越容易模塑出平滑的表面。

虽然业已描述了具有特定程度专用性的优选形式。但是应该理解的是目前的描述仅仅是借助实施例进行的。在不背离本发明实质的前提下可以产生许多变化。